

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 899 296 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
03.03.1999 Patentblatt 1999/09

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08K 5/5313, C08K 5/34

(21) Anmeldenummer: 98114773.9

(22) Anmeldetag: 06.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

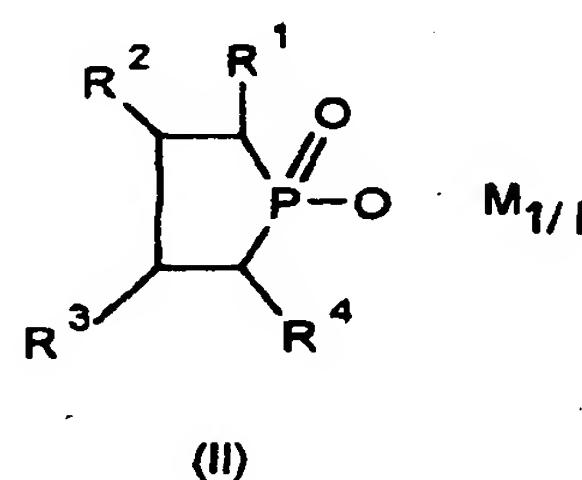
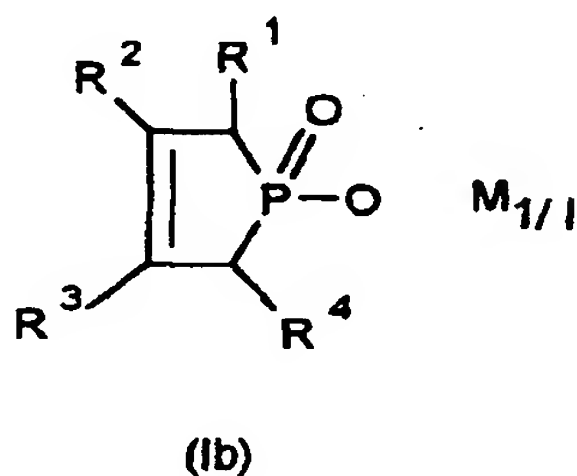
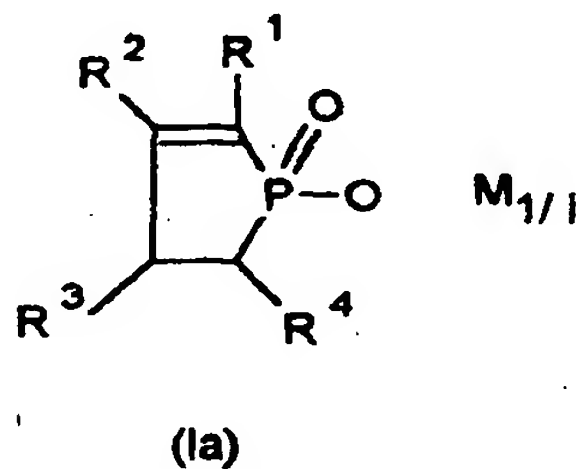
(72) Erfinder:  
• Jenewein, Elke  
86368 Gersthofen (DE)  
• Nass, Bernd  
86152 Augsburg (DE)  
• Wanzke, Wolfgang, Dr.  
86405 Mettingen (DE)

(30) Priorität: 29.08.1997 DE 19737727

(71) Anmelder: Clarlant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

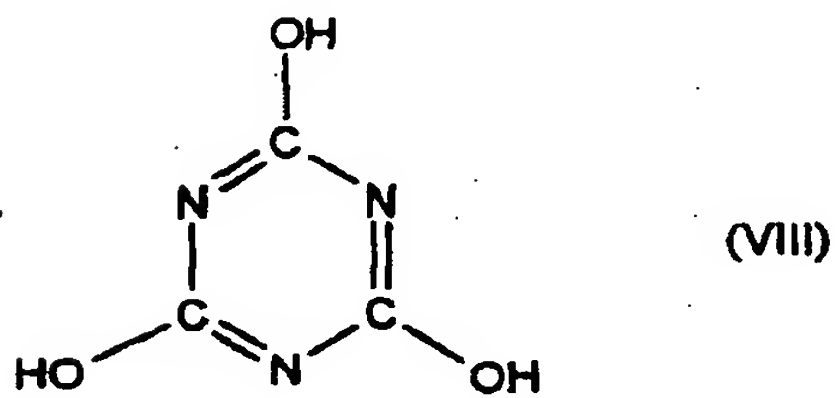
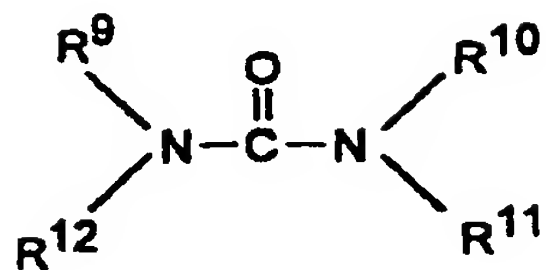
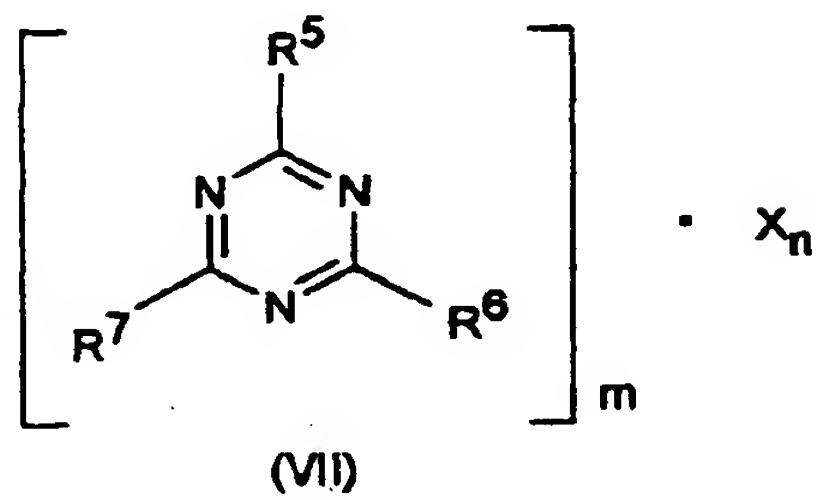
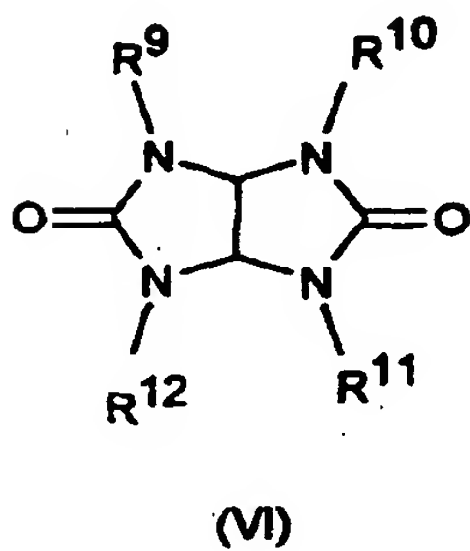
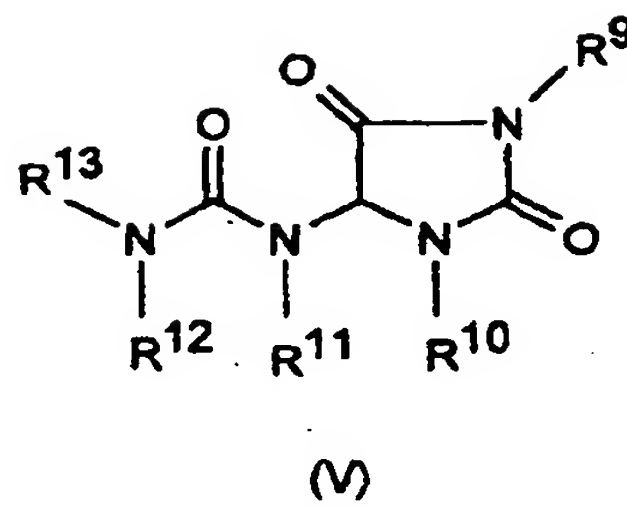
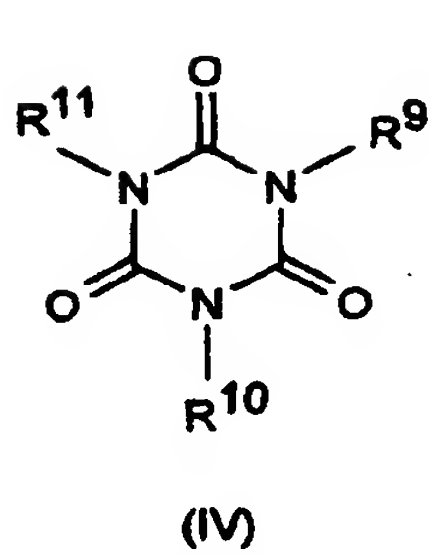
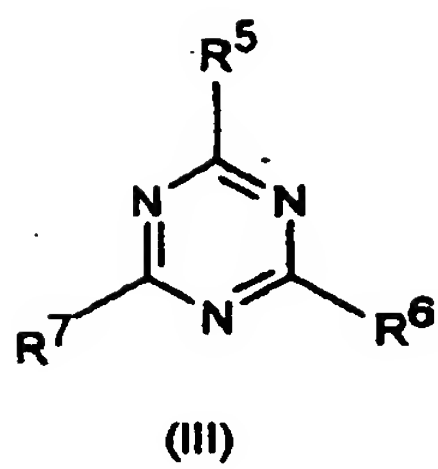
## (54) Synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für Kunststoffe

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, die als Komponente A ein Salz von 1-Hydroxy-dihydrophospholoxiden gemäß der Formel (Ia) oder Formel (Ib) und/oder 1-Hydroxyphospholanoxiden gemäß der Formel (II) enthält,



und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält,

EP 0 899 296 A2



worin die Substituenten die in der Beschreibung definierte Bedeutung aufweisen.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination, die Salze von 1-Hydroxy-dihydrophospholoxiden und/oder 1-Hydroxyphospholanoxiden und bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

[0002] Polymere werden häufig dadurch flammwidrig ausgerüstet, daß man diesen phosphorhaltige oder halogenhaltige Verbindungen oder Gemische davon zusetzt. Auch Gemische von phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen werden oft als Flammhemmer verwendet.

[0003] Salze von Phosphinsäuren haben sich als wirksame flammhemmende Zusätze für Polymere erwiesen, sowohl Alkalimetallsalze (DE-A-2 252 258) als auch Salze anderer Metalle (DE-A-2 447 727).

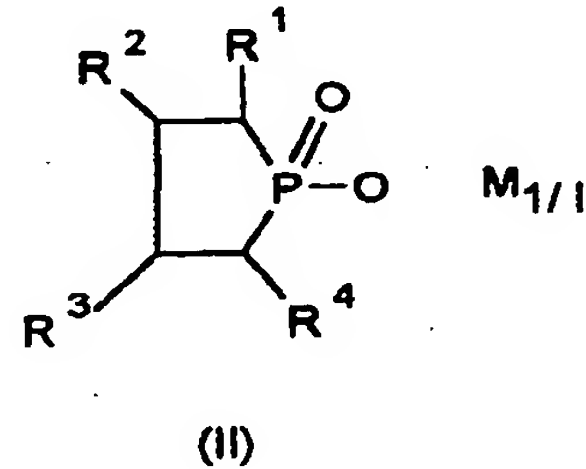
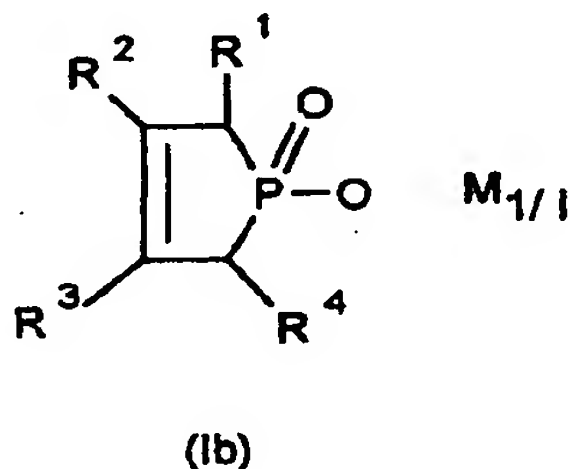
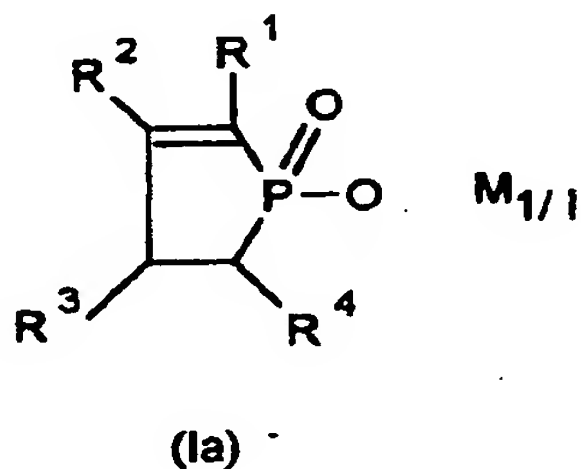
[0004] Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die mechanischen Eigenschaften der Polymerformmassen weniger als die Alkalimetallsalze (EP-A 699 708).

[0005] Synergistische Kombinationen von Alkyl- bzw. Arylphosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen wirken in einer ganzen Reihe von Polymeren effektiver als die Phosphinate allein (PCT/EP 97/01664).

[0006] In jüngster Zeit sind auch alicyclische Phosphinate, wie z. B. die Salze von 1-Hydroxyphospholanoxiden, als Flammenschutzmittel, besonders für Polyester und Polyamid, beschrieben worden (Europäische Patentanmeldung Nr. 97 102 722.2). Der Flammschutzeffekt ist jedoch, besonders bei dünnwandigen Formteilen für die Elektroindustrie, etwas schwächer ausgeprägt als der vergleichbarer Alkylphosphinate. Die alicyclischen Phosphinate sind aber weniger wasserlöslich als die Alkylphosphinate und daher besser für die Anwendung in polymeren Formmassen für die Elektroindustrie geeignet.

[0007] Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Zusatz von stickstoffhaltigen Synergisten die Wirksamkeit der alicyclischen Phosphinate, insbesondere in dünnwandigen Formteilen, ganz erheblich gesteigert werden kann und damit ein Flammschutz-Niveau erreicht wird, das dem der synergistischen Mischungen mit Alkylphosphinaten entspricht.

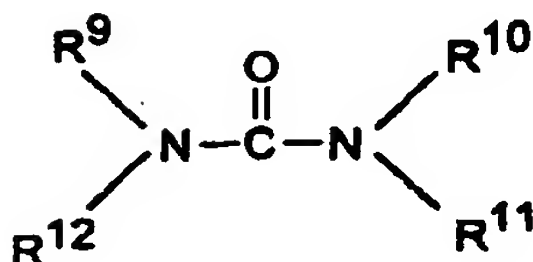
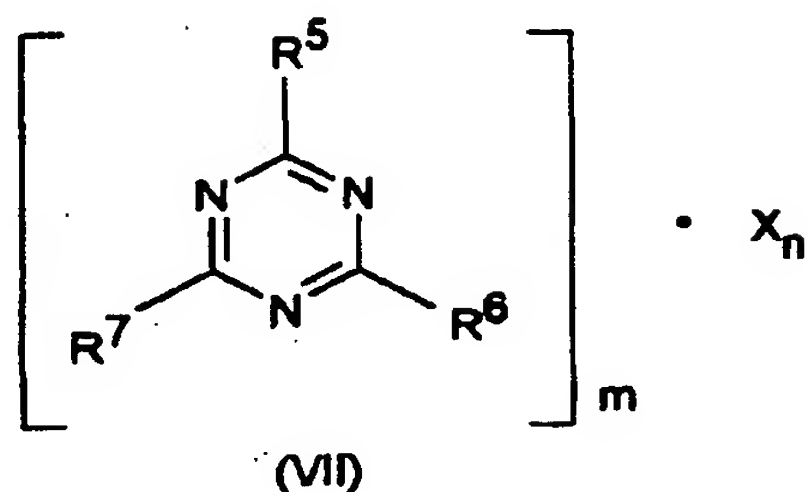
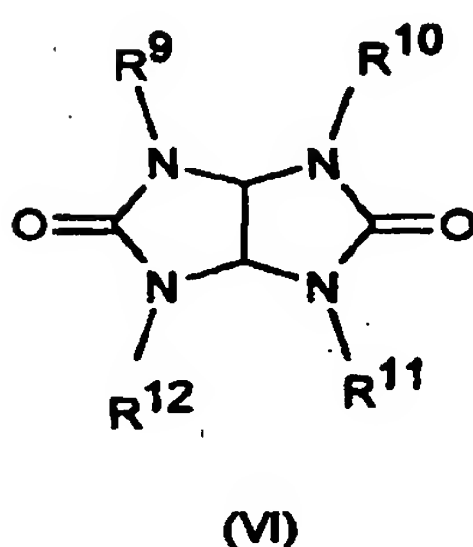
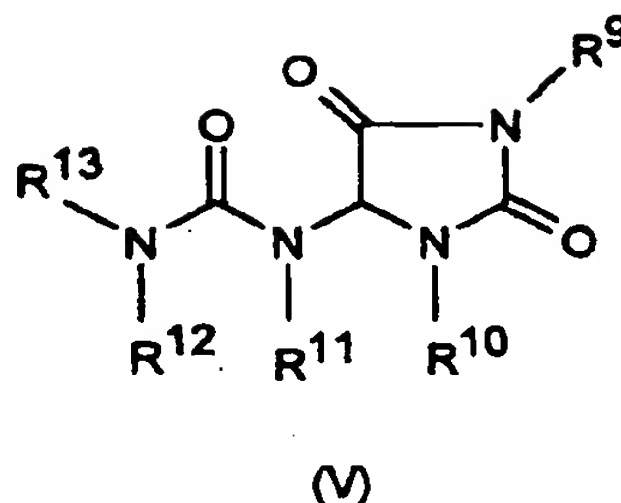
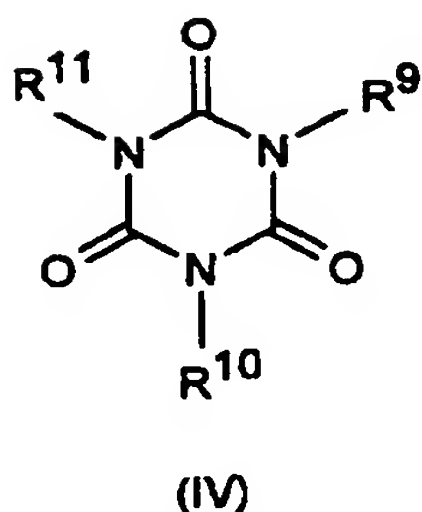
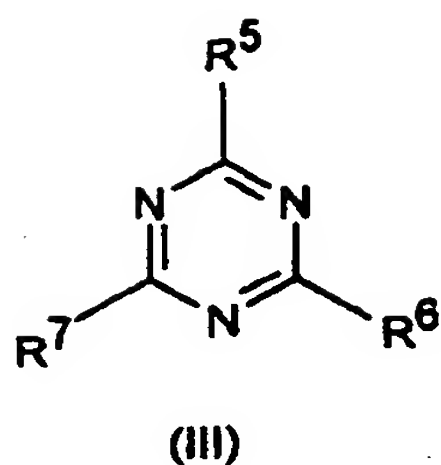
[0008] Gegenstand der Erfindung ist somit eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, die als Komponente A ein Salz von 1-Hydroxy-dihydrophospholoxiden gemäß der Formel (Ia) oder Formel (Ib) und/oder 1-Hydroxyphospholanoxiden gemäß der Formel (II) enthält,



worin

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl;  
M ein Metall aus der zweiten oder dritten Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems, wie Magnesium, Calcium, Zink, Aluminium, bevorzugt Aluminium,  
I die Zahlen 1, 2 oder 3

bedeuten,  
und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält,



worin  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  folgende Bedeutung haben können: Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{16}$ -, vorzugsweise  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2$ - $C_8$ -, vorzugsweise  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl oder -Arylalkyl, vorzugsweise  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder -Arylalkyl sowie  $-OR^8$  und  $-N(R^8)R^9$  (ausgenommen Melamin,  $R^8=R^9=H$ ) sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch. N-alicyclisch bezeichnet in diesem Fall cyclische Heteroalkane oder Heteroalkene mit 1 bis 2 N-Atomen und einer Ringgröße von 5 bis 8, vorzugsweise von 5 bis 6. Beispiele hierfür sind Pyrrolidin, Piperidin, Imidazolidin, Piperazin oder 2,5-Dihydro-pyrrol. N-aromatisch bezeichnet heteroaromatische 5- oder 6-Ringverbindungen, die 1 bis 2 N-Atome im Ring enthalten, wie Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Pyrazin, sowie kondensierte Aromaten mit 9 bis 14, bevorzugt 9 bis 10 C-Atomen, von denen 1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 CH-Gruppen durch ein N-Atom ersetzt sein können, wie z.B. Chinolin, Phenanthrolin, Phenazin.

$R^8$  bezeichnet folgende Gruppen: Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{16}$ -, vorzugsweise  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2$ - $C_8$ -, vorzugsweise  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder  $C_6$ - $C_{12}$ -, vorzugsweise  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder -Arylalkyl.

$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  kennzeichnen die gleichen Gruppen wie  $R^8$  sowie  $-O-R^8$ .

m, n 1, 2, 3 oder 4.

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) (einschließlich Melamin) bilden können, z.B. Cyanursäure, Phosphorsäure, Orthoborsäure, Metaborsäure.

5

[0009] Im folgenden bezeichnet der Begriff "Salz" Salze der 1-Hydroxy-dihydrophospholoxide und der 1-Hydroxy-phospholanoxide.

[0010] Geeignete Salze sind beispielsweise: Die Erdalkali-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumsalze von 1-Hydroxy-3-Alkyl-2,3-dihydro-1H-phosphol-1-oxid, 1-Hydroxy-3-methyl-2,5-dihydro-1H-phosphol-1-oxid, 1-Hydroxy-2,3-dihydro-1H-phosphol-1-oxid, 1-Hydroxy-2,5-dihydro-1H-phosphol-1-oxid, 1-Hydroxy-1H-phospholan-1-oxid und 1-Hydroxy-3-methyl-1H-phospholan-1-oxid sowie Gemische dieser Salze. Die Aluminiumsalze sind bevorzugt.

[0011] Die Salze können aus den 1-Hydroxy-dihydrophospholoxiden und 1-Hydroxyphospholanoxiden nach bekannten Methoden hergestellt werden, dabei können in wässriger Lösung die Metallcarbonate, Metallhydroxide oder Metalloxide eingesetzt werden. Die 1-Hydroxy-dihydrophospholoxide sind nach bekannten Verfahren aus den 1-Chlor-dihydrophospholoxiden zugänglich, die beispielsweise entsprechend EP-A-0452755 hergestellt werden können. Aus ihnen können durch Hydrierung die 1-Hydroxy-phospholanoxide hergestellt werden.

[0012] Polymere im Sinne der Erfindung sind auch in der Anmeldung PCT/EP 97/01664 auf den Seiten 6 bis 9 beschrieben, worauf hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0013] Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Salze kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art der Komponente B und vom Typ des eingesetzten Salzes selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

[0014] Die Salze gemäß der Erfindung können je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Salze z.B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Salze eingesetzt werden.

[0015] Die Salze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozess der Kunststoffformmasse. Die Salze sind unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für Polymere nicht flüchtig.

[0016] Als Komponente B enthält die synergistische Flammenschutzmittel-Kombination eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen.

[0017] Formel (VII) kennzeichnet Addukte der Triazinverbindungen (III) (einschließlich Melamin) mit geeigneten Säuren, wobei m und n jeweils 1, 2, 3 oder 4 sein können.

[0018] Beispiele für solche Verbindungen sind Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melamindiborat.

[0019] Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, wie sie in EP-A 584 567 beschrieben sind.

[0020] Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können stickstoffhaltige Phosphate der Formeln  $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$  bzw.  $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ , wobei y Zahlenwerte von 1 bis 3 annehmen kann und z eine beliebig große Zahl, typischerweise auch als Durchschnittswert einer Kettenlängenverteilung, darstellt.

[0021] Bevorzugte Stickstoffverbindungen im Sinne der Erfindung sind Benzoguanamin (Formel III,  $\text{R}^5 = \text{Phenyl}$ ,  $\text{R}^6 = \text{R}^7 = -\text{NH}_2$ ), Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (Formel IV,  $\text{R}^9 = \text{R}^{10} = \text{R}^{11} = -\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ), Allantoin (Formel V,  $\text{R}^9 = \text{R}^{10} = \text{R}^{11} = \text{R}^{12} = \text{R}^{13} = \text{H}$ ), Glycoluril (Formel VI,  $\text{R}^9 = \text{R}^{10} = \text{R}^{11} = \text{R}^{12} = \text{H}$ ) sowie Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und Melaminpyrophosphat (alle Typ Formel VII), Harnstoffcyanurat ( $\text{R}^9$  bis  $\text{R}^{12} = \text{H}$ ; Typ Formel VIII) und Ammoniumpolyphosphat,  $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ .

[0022] Die als Komponente B eingesetzten Stickstoffverbindungen werden, z. T. industriell, nach bekannten Verfahren hergestellt.

[0023] Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Stickstoffverbindung (Komponente B) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Salzes (Komponente A) sowie vom Typ der Stickstoffverbindung selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

[0024] Bevorzugte thermoplastische Polymere sind technische Kunststoffe wie z. B. Polystyrol-HI (mit erhöhter Schlagzähigkeit), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends bzw. Polyblends wie ABS oder PC/ABS.

[0025] Besonders bevorzugt sind Polyester, Polyamide und ABS-Polymere.

[0026] Die flammhemmenden Komponenten A und B können in Kunststoff-Formmassen eingearbeitet werden, indem z. B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Com-

poundieraggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A und B können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

[0027] Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze A und B einem fertigen Polymergranulat beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgußmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

[0028] Bei Polyestern beispielsweise können die flammhemmenden Zusätze A und B auch bereits während der Polykondensation in die Polyestermasse gegeben werden.

[0029] Den Formmassen können neben den flammhemmenden Komponenten A und B auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in EP-A -584 567 angegeben.

[0030] Die flammwidrigen Kunststoffmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, z. B. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

## Beispiele

### 1. Eingesetzte Komponenten

#### Handelsübliche Polymere (Granulat):

##### [0031]

Polybutylenterephthalat (PBT-GV):  
 ®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Hoechst  
 ®Celanese, USA) enthält 30 % Glasfasern.

(PBT):  
 ®Celanex 2500 (Fa. Hoechst Celanese, USA)  
 enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

Polyamid 6 (PA 6):  
 ®Durethan B29 (Fa. Bayer AG, D)  
 enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

ABS-Polymer:  
 ®Novodur P2X (Fa. Bayer AG, D)  
 enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

#### Flammschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

##### [0032]

Aluminiumsalz des 1-Hydroxy-1H-phospholan-1-oxids, im folgenden als PHOLAL bezeichnet.  
 Aluminiumsalz des 1-Hydroxy-3-methyl-1H-phospholan-1-oxids, im folgenden als Methyl-PHOLAL bezeichnet.  
 Aluminiumsalz der Methylethylphosphinsäure, im folgenden als MEPAL bezeichnet (nicht cyclisches Phosphinat, zum Vergleich)

#### Stickstoffhaltige Synergisten (pulverförmig):

##### [0033]

Di-Melaminphosphat (Fa. DSM Chemicals & Fertilizers, NL)  
 Glycoluril (Soc. Francaise Hoechst, F)  
 ®Hostaflam AP 422 (Fa. Clariant GmbH, D)  
 Melamincyanurat (Fa. DSM, NL)  
 Melaminphosphat (Fa. DSM, NL)  
 TPS-THEIC = oligomerer Terephthalsäureester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats (nach EP-A-584 562)



## 2. Vergleich der Wasserlöslichkeiten bei 20°C

[0034]

5 Vergleichsbeispiel: MEPAL 6,3 g/l  
PHOLAL 4,3 g/l

## 3. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Polymerformmassen

10 [0035] Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

15 [0036] Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Massetemperaturen von 240 bis 270 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Die Brennbarkeit der Prüfkörper wurde durch Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI nach ASTM D 2863-77) beurteilt.

20 [0037] Die Tabellen 1 und 2 zeigen Vergleichsbeispiele, in denen Aluminiumsalze von 1-Hydroxy-dihydrophospholoxiden bzw. 1-Hydroxyphospholanoxiden als alleinige Flammenschutzmittelkomponenten in PBT, PA 6 und ABS geprüft wurden. Tabelle 3 zeigt die Vergleichsbeispiele, in denen stickstoffhaltige Verbindungen als alleinige Komponenten geprüft wurden.

Die Ergebnisse der Beispiele, in denen die Salze gemäß der Erfindung in Kombination mit stickstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt wurden, sind in Tabelle 4 aufgelistet. Alle Mengenangaben sind als Gew.-% aufgeführt und beziehen sich auf das fertige Polymercompound einschließlich Flammenschutzrüstung.

25 [0038] Aus den Beispielen geht hervor, daß stickstoffhaltige Verbindungen in der erfindungsgemäßen Kombination mit Metallsalzen der 1-Hydroxy-dihydrophospholoxide und der 1-Hydroxyphospholanoxide eine sehr gute flammhemmende Wirkung zeigen. Die Menge der Salze bezogen auf das fertige Polymercompound, die nötig ist, um eine V-0 oder V-1 oder V-2 Einstufung zu erreichen, kann in der synergistischen Kombination deutlich verringert werden. Durch den Einsatz der synergistischen Kombinationen gemäß der Erfindung lassen sich auch dünnwendige Formmassen  
30 herstellen, die die Brandklasse V-0 oder V-1 oder V-2 erfüllen.

Tabelle 1

Ergebnisse aus EP 97 102 722.2: Aluminiumsalz des 1-Hydroxy-2,5-dihydro-1H-phosphol-1-oxids (Formel Ib, R <sup>1</sup> bis R <sup>4</sup> = H) in 30% glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat.	
Al-Salz [%]	Klasse nach UL 94 (1,2 mm)
20	V-0
17,5	V-1
15	V-2
12,5	V-2

Tabelle 2

Vergleichsbeispiele. Aluminiumsalze von 1-Hydroxyphospholanoxiden (Formel II) als alleinige Flammschutzmittelkomponente in PBT, PA 6 und ABS.

Polymer	PHOLAL [%]	Methyl-PHOLAL [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	LOI [%]
PBT-GV	20		V-1	V-1	37,0
PBT-GV	25		V-1	V-1	41,0
PBT-GV		20	n.k. <sup>*)</sup>		
PBT-GV		25	n.k. <sup>*)</sup>		
PBT	10		V-2		33,0
PBT	15		V-0	V-0	34,0
PBT	20		V-0	V-0	37,0
PA 6	15		V-2	V-2	28,5
PA 6	20		V-2	V-2	28,0
ABS	30		n.k. <sup>*)</sup>		22,5

<sup>\*)</sup> n.k. = nicht klassifizierbar

Tabelle 3

Vergleichsbeispiele. Stickstoffhaltige Verbindungen als alleinige Flammschutzmittelkomponenten in PBT, PA 6 und ABS.

Polymer	Melamincyanurat [%]	Melaminphosphat [%]	TPS-THEIC [%]	Hostaflam AP 422 [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)
PBT-GV	10				n.k. <sup>*)</sup>
PBT-GV	20				n.k. <sup>*)</sup>
PBT-GV	25				n.k. <sup>*)</sup>
PBT-GV		10			n.k. <sup>*)</sup>
PBT-GV		20			n.k. <sup>*)</sup>
PBT-GV			10		n.k. <sup>*)</sup>
PBT-GV			25		n.k. <sup>*)</sup>
PBT	30				V-2
PA 6		20			V-2
ABS				15	n.k. <sup>*)</sup>
ABS				30	V-2

<sup>\*)</sup> n.k. = nicht klassifizierbar



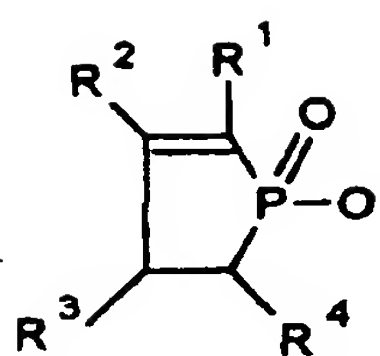
Tabelle 4

Beispiele. Aluminiumsalze von 1-Hydroxyphospholanoxiden (Formel II) in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten.

Polymer	PHOLAL [%]	Methyl- PHOLAL [%]	Synergist	Menge Syn- ergist [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	LOI [%]
PBT-GV	8		Di-Melamin- phosphat	8	V-1		29,5
PBT-GV	10		Di-Melamin- phosphat	5	V-1		37,5
PBT-GV	10		Glycoluril	10	V-0	V-2	34,5
PBT-GV	10		Glycoluril	5	V-1		32,0
PBT-GV	10		Melamin- cyanurat	10	V-1	V-1	42,0
PBT-GV	12		Melamin- cyanurat	12	V-0	V-0	42,0
PBT-GV		10	Melamin- cyanurat	10	V-1		
PBT-GV	10		Melamin- phosphat	10	V-0	V-0	29,5
PBT-GV		10	Melamin- phosphat	10	V-0		
PBT-GV	10		TPS-THEIC	10	V-1	V-1	34,0
PBT-GV	12		TPS-THEIC	12	V-0	V-0	42,0
PBT-GV		10	TPS-THEIC	10	V-1		
PBT	10		Melamin- cyanurat	5	V-0	V-0	33,0
PBT		10	Melamin- cyanurat	5	V-0		
PA 6	10		Melamin- phosphat	10	V-0	V-0	24,5
ABS	15		Hostaflam AP 422	15	V-0		26,0

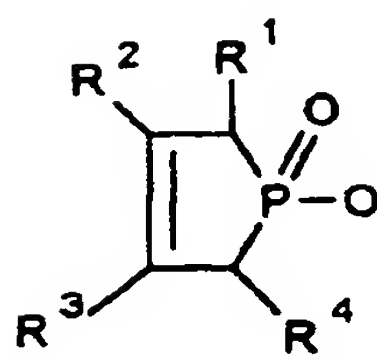
### Patentansprüche

1. Synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für thermoplastische Polymere, die als Komponente A ein Salz von 1-Hydroxy-dihydrophospholoxiden gemäß der Formel (Ia) oder Formel (Ib) und/oder 1-Hydroxyphospholanoxiden gemäß der Formel (II) enthält,



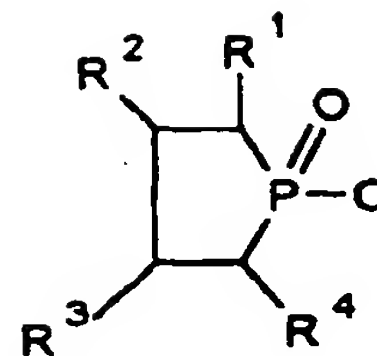
(Ia)

$M_{1/1}$



(Ib)

$M_{1/1}$



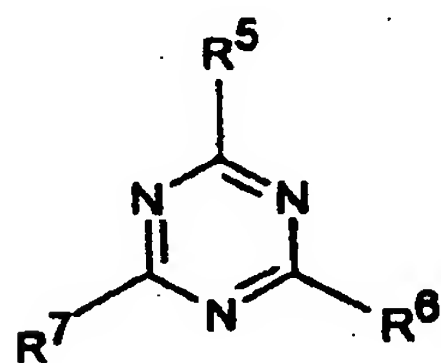
(II)

$M_{1/1}$

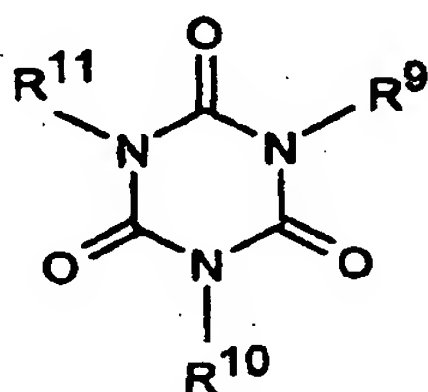
worin

$R^1, R^2, R^3, R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  
 $M$  ein Metall aus der zweiten oder dritten Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems,  
 $I$  die Zahlen 1, 2 oder 3

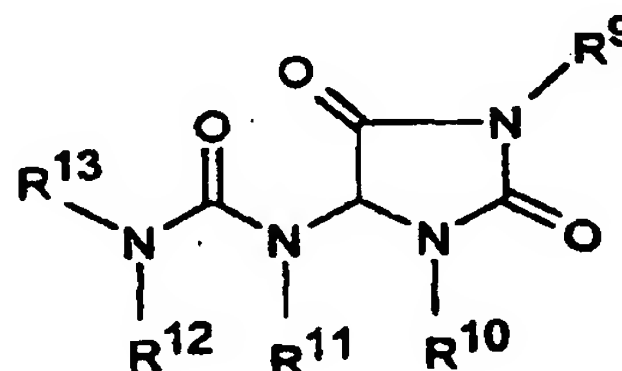
bedeuten,  
 und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VIII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält,



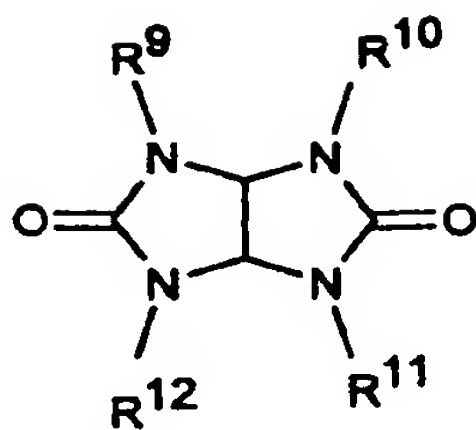
(III)



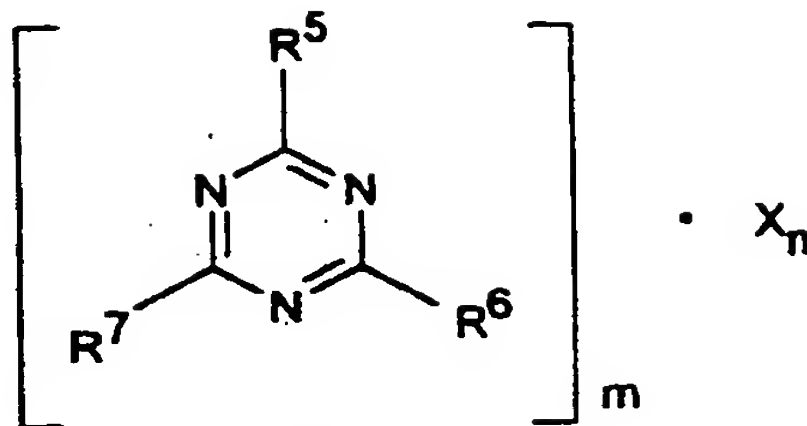
(IV)



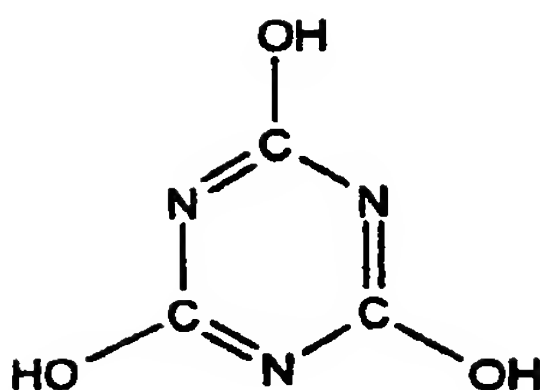
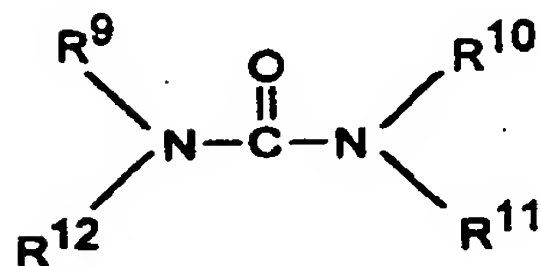
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

worin

- $R^5$  bis  $R^7$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{16}$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl oder -Arylalkyl,  $-OR^8$  und  $-N(R^8)R^9$ , wobei  $R^8$  und  $R^9$  nicht beide Wasserstoff sind, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,
- $R^8$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{16}$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl oder -Arylalkyl,
- $R^9$  bis  $R^{13}$  die gleichen Gruppen wie  $R^8$  sowie  $-O-R^8$ ,  
m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,  
X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können,

bedeuten.

2. Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- $R^1$  bis  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  
M Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink  
I 1, 2 oder 3,  
 $R^5$  bis  $R^7$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder Alkylcycloalkyl möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylfunktion,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder Arylalkyl,  $-OR^8$  und  $N(R^8)R^9$ , wobei  $R^8$  und  $R^9$  nicht beide Wasserstoff sind, N-alicyclisch oder N-aromatisch,  
 $R^8$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder Alkylcycloalkyl möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylfunktion,  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder Arylalkyl,  
X Cyanursäure, Phosphorsäure, Orthoborsäure, Metaborsäure

bedeuten.

3. Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>    Wasserstoff, Methyl, Ethyl,  
M                Aluminium,  
R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup>    Wasserstoff, Phenyl,  
R<sup>8</sup>             Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
5 R<sup>9</sup> bis R<sup>19</sup>   Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl,  
X                Phosphorsäure oder Cyanursäure

bedeuten.

- 10 4. Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycoluril sowie Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und Melaminpyrophosphat und Ammoniumpolyphosphat handelt.
- 5 5. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen Polymeren.
6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Polymeren um Polyester, Polyamiden und ABS-Polymeren handelt.
- 20 7. Verwendung gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.
- 25 8. Verwendung gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.
- 30 9. Verwendung gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.
10. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Kombination gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.